第28卷 第1期 2016年1月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28 No.1 Jan. 2016

十六烷基二甲基乙基溴化铵在硫酸介质中对Q235钢的缓蚀性能研究

向云刚[1] 崔益顺[1] 谯康全[2,3]

1. 四川理工学院材料与化学工程学院 自贡 643000;
2. 四川理工学院分析测试中心 自贡 643000;
3. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室 自贡 643000

摘要: 采用静态失重法、动电位极化曲线法和电化学阻抗法研究了十六烷基二甲基乙基溴化铵 (CDAB) 在硫酸介质中对Q235钢的缓蚀行为,并探讨了其对Q235钢的缓蚀作用机理。结果表明,在25 ℃下,缓蚀率随CDAB浓度增大而增大,在浓度仅为10 mg·L^{-1}时,失重缓蚀率达85%左右。极化曲线实验结果显示,CDAB是一种以控制阳极反应为主的混合型缓蚀剂,且静态失重法、动电位极化曲线法和电化学阻抗法实验结果相一致。CDAB在Q235钢表面的吸附服从Kastening-Holleck吸附等温模型;CDAB的添加显著增大了腐蚀反应的活化能,有效抑制了腐蚀反应的进行。

关键词: 十六烷基二甲基乙基溴化铵 Q235钢 硫酸 缓蚀剂

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)01-0077-05

Corrosion Inhibition of Cetyldimethylethylammonium Bromide for Q235 Steel in Sulphuric Acid Solution

XIANG Yungang[1], CUI Yishun[1], QIAO Kangquan[2,3]

1. School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;
2. Analysis and Testing, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;
3. Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Zigong 643000, China

Abstract: The inhibition performance of cetyldimethylethylammonium bromide (CDAB) for Q235 steel in sulphuric acid solution at 25 ℃ was evaluated by static weight loss methods, potentiodynamic polarization curve and electrical impedance spectroscopy (EIS). The results revealed that the inhibition efficiency was found to increase with the increase of CDAB concentration; the inhibition efficiency was up to 85.07% when the concentration of CDAB was only 10 mg·L^{-1}; the CDAB was a mix-type inhibitor which mainly inhibited anodic process, moreover, the corrosion inhibition performances evaluated respectively by the static weight loss method, the potentiodynamic polarization curve and EIS were almost consistent. The adsorption of CDAB on Q235 steel surface followed the Kastening-Holleck's adsorption isotherm. The activation energy of corrosion reaction was significantly increased by the addion of CDAB, which indicated that the process of corrosion reaction was effectively inhibited.

Key words: CDAB, Q235 steel, H_2SO_4, corrosion inhibitor

定稿日期: 2015-03-27
作者简介: 向云刚,男,1987年生,硕士
通讯作者: 崔益顺,E-mail: cuiyishun@163.com,研究方向为无机精细化工
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.065

1 前言

在现代化工生产中，通过添加缓蚀剂来抑制金属的腐蚀已成为腐蚀与防护领域中的研究热点之一，与众多防腐技术相比，缓蚀剂技术具有使用方便、设备简单、成本低廉、见效快等诸多优点[1−3]。季铵盐是一种广泛用于金属酸洗缓蚀领域的阳离子表面活性剂缓蚀剂，通常它是由极性基 (含孤对电子的N原子) 和非极性的疏水基 (烷基) 两部分组成，其缓蚀机理是由于电子给予体的极性基吸附在金属表面，使金属表层形成双电层，而非极性基则背对金属表面作定向排列，形成疏水层，阻止了溶液中的腐蚀介质与金属表面的接触，从而使金属的腐蚀反应受到抑制[3]。十六烷基二甲基乙基溴化铵 (CDAB) 是一种季铵盐，它被广泛用于乳化剂、消毒剂、杀菌基等，而它被用在金属酸洗缓蚀剂领域的研究还少见报道。为此，本文采用失重法、动电位极化曲线法、电化学阻抗法研究了CDAB在0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4介质中对Q235钢的缓蚀作用，并探讨了CDAB对Q235钢的缓蚀机理。

2 实验方法

实验材料为Q235钢片；金相砂纸 (干湿两用型，1000#)；圆柱型Q235钢工作电极 (圆形截面工作面积为0.785 cm^2，非工作表面用环氧树脂密封)。实验药品包括CDAB (≥99%)、丙酮、硫酸 (AR)，实验中配制用水均为二次蒸馏水。

失重实验将两块尺寸为45.0 mm×20.0 mm×2.0 mm的Q235钢片用金相砂纸打磨抛光至1000#，水冲洗、丙酮超声、吹干后称量 (±0.1mg)，然后平行悬挂浸泡在25 ℃下含不同浓度CDAB的0.5 mol/L H_2SO_4溶液中，静置8 h后取出，除去腐蚀产物，再次用水冲洗，冷风吹干后称量。电化学实验采用三电极体系，将圆柱型Q235钢电极作为工作电极，饱和甘汞电极作为参比电极，铂电极作为辅助电极。将打磨好的备用工作电极置于待测溶液中，用CHi660D电化学工作站测试工作电极在不同CDAB浓度的0.5 mol/L H_2SO_4溶液中的电化学图谱。其中测试动电位极化曲线的扫描速度为2 mV/s，极化范围为±100 mV (*vs* OCP)；测试电化学阻抗的频率为10^5~10^{-1} Hz、扰动电位为±5 mV。

3 结果与讨论

3.1 失重实验结果

采用失重法，25 ℃下不同CDAB浓度对Q235钢片的缓蚀实验结果见表1，缓蚀率用下式计算：

$$\eta = \frac{v_0 - v_1}{v_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中：v_0和v_1分别为空白和CDAB溶液中钢片的腐蚀速率，g·m^{-2}·h^{-1}。

由表1可知，CDAB对抑制Q235钢的腐蚀具有显著的作用，且CDAB的浓度较低，这体现出了CDAB优异的缓蚀性能；此外，随着CDAB的浓度增大，缓蚀率逐渐增加。当CDAB的浓度为10 mg/L时达到85.07%的缓蚀率；当CDAB的浓度增大到20 mg/L时，缓蚀率略有提高，为87.33%，这说明CDAB在钢表面的吸附基本趋于饱和。

3.2 动电位极化曲线结果

图1是25 ℃下Q235钢在不同浓度CDAB溶液中的极化曲线，用电化学工作站自带软件拟合得到的电化学参数见表2，其中缓蚀率η的计算公式为：

$$\eta = \frac{I_0 - I_1}{I_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中，I_0和I_1分别为未添加缓蚀剂和添加了缓蚀剂的腐蚀电流密度，μA·cm^{-2}。

从图1和表2可知，在0.5 mol/L H_2SO_4溶液中加入CDAB后，相对于空白硫酸溶液，阳极与阴极极化曲线都向低电流方向移动，腐蚀电流逐渐减小，这表明CDAB对Q235钢电极的阳极溶解反应和阴极的析氢反应都起到了抑制作用，是一种优良的金属缓蚀剂。随着CDAB浓度的增大，缓蚀率增大，缓蚀作

表1 失重实验结果

Table 1 Results of mass loss measurements

c / mg·L^{-1}	v / g·m^{-2}·h^{-1}	η / %
0	21.2602	---
1	7.2092	66.09
5	3.9337	81.50
10	3.1735	85.07
20	2.6939	87.33

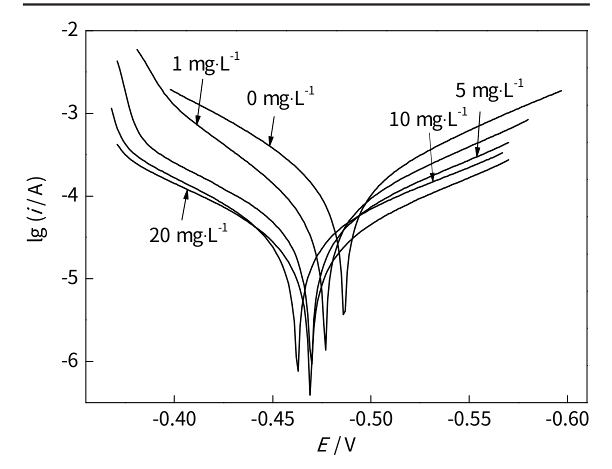


图1 Q235钢在不同浓度CDAB溶液中的极化曲线图

Fig.1 Polarization curves for Q235 steel in solutions containing various concentrations of CDAB

表2 动电位测试主要电化学参数与缓蚀率

Table 2 Polarization parameters and corresponding inhibition efficiencies

c / mg·L^{-1}	E_{corr} / V	β_c / mV·dec^{-1}	β_a / mV·dec^{-1}	I_{corr} / μA·cm^{-2}	η / %
0	−0.495	96.52	75.83	167.53	---
1	−0.477	94.14	66.26	58.39	65.14
5	−0.470	98.28	82.07	31.72	81.06
10	−0.463	105.27	81.61	25.77	84.62
20	−0.469	99.24	89.66	23.32	86.15

用增强，这缘于CDAB在Q235钢表面形成的缓蚀剂膜越来越致密、完整，阻止了腐蚀介质和Q235钢表面的接触，从而起到良好的缓蚀效果；当CDAB浓度大于10 mg/L时，增幅减弱，这是由于CDAB在Q235钢表面的吸附基本趋于饱和所致。添加CDAB对β_c、β_a之值影响不大；此外，增大CDAB浓度，腐蚀电位呈现略微正移趋势，同时阴、阳极电流值均有所降低，表明缓蚀剂是以控制阳极反应为主的混合型缓蚀剂[4,5]。从缓蚀率来看，随着CDAB浓度增加，缓蚀率增加，当浓度达到10 mg/L时，缓蚀率可达84.66%，极化曲线法所得结果与静态失重法结果基本一致。

3.3 电化学阻抗谱分析

图2为25 ℃下Q235钢在不同浓度CDAB中的电化学阻抗谱图。电化学阻抗谱参数是用ZVIEW软件拟合而得到，结果见表3，其中：R_p为电荷转移电阻；CPE为常相位角元件(由吸附在金属表面的缓蚀剂膜对应的膜电容CPE-T和弥散效应指数CPE-P组成)；缓蚀率计算公式为：

$$\eta = \frac{R_{pcorr} - R_{p0}}{R_{pcorr}} \times 100\% \tag{3}$$

式中，R_{p0}和R_{pcorr}分别为空白和加入不同浓度缓蚀剂后的转移电阻，Ω。

从图2可知，Q235钢在含不同浓度CDAB的溶液中的谱图表现为单一时间常数的压扁半圆容抗弧，该研究体系为典型的酸中腐蚀体系，可用图3的等效电路图来描述[6]。从图2和表3可看出，随着CDAB浓度的增加，容抗弧直径逐渐增大，而容抗弧直径与Q235钢工作电极界面电荷转移电阻R_p是相对应的，R_p随CDAB浓度增大而增大，这说明随着CDAB浓度提高，Q235钢在硫酸中的腐蚀反应被抑制程度的增大，缓蚀效率也相应增大。CPE-T总体呈递减趋势，这是由于CDAB分子取代了Q235钢表面的水分子，在Q235钢电极表面的活性位点上发生了吸附，而吸附的水分子的介电常数要比CDAB的介电常数大很多，故由CDAB分子吸附在Q235钢表

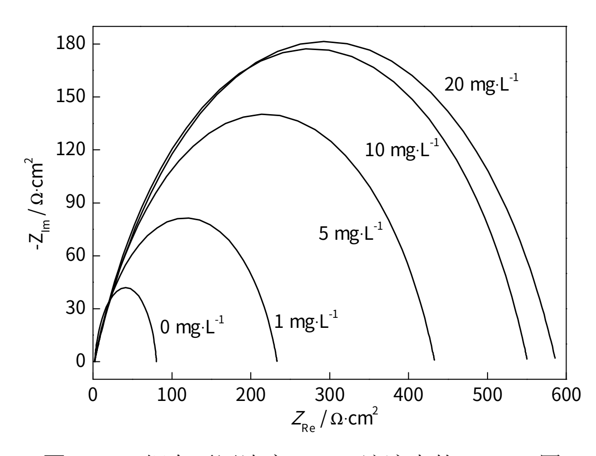


图2 Q235钢在不同浓度CDAB溶液中的Nyquist图

Fig.2 Nyquist plots for Q235 steel in solutions with different concentrations of CDAB

表3 电化学阻抗谱主要参数与缓蚀率

Table 3 EIS parameters and corresponding inhibition efficiencies

c / mg·L^{-1}	R_s / Ω	CPE		R_p / Ω	η / %
		CPE-T / μF	CPE-P		
0	2.88	122.136	0.86857	80.5	—
1	2.21	106.31	0.78142	233.54	65.53
5	2.14	95.22	0.73419	432.73	81.40
10	2.10	100.85	0.73043	550.06	85.37
20	1.91	92.17	0.71076	585.57	86.25

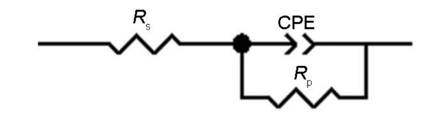


图3 等效电路图

Fig.3 Equivalent circuit for impedance analysis

面的界面层的电容值就比由水分子组成的界面层的电容值小很多[6,7]。此外，由于电极表面不均匀性所致的弥散效应存在，硫酸空白溶液和含CDAB溶液中的CPE-P均小于1。缓蚀率随着CDAB浓度增加而增大，当CDAB浓度为10 mg/L时，缓蚀率达85.37%，其缓蚀率的变化趋势和失重法、极化曲线

法所得结果相一致。

3.4 吸附机理模型研究

吸附热力学是研究缓蚀剂缓蚀性能的一种理论分析方法，通过研究所得的吸附等温线来定量研究缓蚀剂在金属表面吸附达到平衡时，缓蚀剂的浓度和吸附量的关系，从中获得相关物理量，以推测缓蚀剂性能的优劣。由极化曲线法试验结果分析可知，CDAB缓蚀剂是混合型缓蚀剂，故θ可以用缓蚀率η%近似代替。利用失重法实验结果表1中的数据，分别用Langmuir、Bockris-Swinkels和Kastening-Holleck吸附等温模型对CDAB在0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4中Q235钢表面的吸附行为进行拟合，结果发现Kastening-Holleck吸附等温模型的拟合优度最高，其结果见图4。Kastening-Holleck吸附等温模型如式(4)[8]：

$$\frac{\theta}{x(1-\theta)^x}(1-\theta+\frac{\theta}{x})^{(x-1)}\exp(-f\theta)=Kc \qquad (4)$$

式中，c为缓蚀剂浓度，mol/L；K是吸附过程的吸脱附平衡常数，L/mol；θ为表面覆盖度；f为吸附粒子之间相互作用力系数；x是每吸附一个有机缓蚀剂分子所取代的水分子数目。

从图4可得出K=11034.06，拟合优度R^2为0.998，这表明CDAB在Q235钢表面的吸附是服从Kastening-Holleck吸附等温模型的。通常f为正值时认为多个吸附粒子之间存在着相互吸引的作用力，反之则认为吸附粒子之间可能存在着相互排斥的作用力，由f=6.313可知CDAB吸附粒子之间是存在着相互吸引的作用力。x=8.93，说明在25 ℃时，一个CDAB缓蚀剂分子在硫酸溶液中理论上能取代已经吸附在Q235钢表面的水分子数为8.93个。吸附吉布斯自由能ΔG^0可用式(5)计算[9]：

$$K=\frac{1}{C}e^{-(\Delta G^0/RT)} \qquad (5)$$

式中，R为摩尔气体常数8.314 J·mol^{-1}·K^{-1}；T为热力学温度，K；C为溶剂水的浓度，值55.5 mol/L。代入数值计算得到ΔG^0=−33.03 kJ/mol，为负值，且介于−20和−40 kJ/mol之间，表明CDAB缓蚀剂在Q235钢表面的吸附是自发过程；CDAB缓蚀剂在Q235钢表面的吸附可认为是物理吸附和化学吸附共同作用的结果，而不是单一的物理吸附或化学吸附作用的结果[5]。

3.5 腐蚀动力学研究

为了进一步研究CDAB在硫酸介质中对Q235钢的缓蚀作用，研究了腐蚀反应动力学，利用极化曲线法测得不同温度和浓度条件下的腐蚀电流值。通常，腐蚀过程可以认为是一种Arrhenius反应过程[10]，

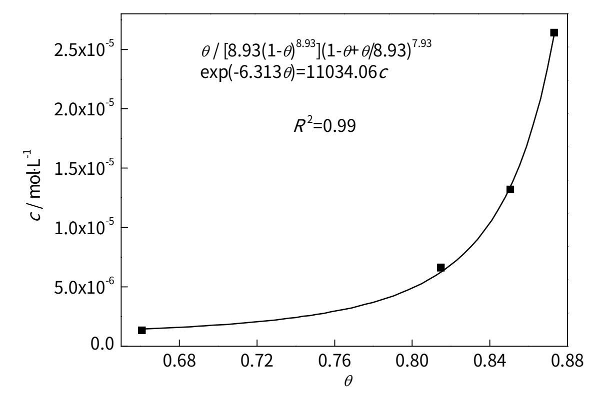


图4 CDAB于25 ℃在Q235钢表面的Kastening-Holleck吸附等温关系图

Fig.4 Kastening-Holleck adsorption isotherm of CDAB on Q235 steel surface at 25 ℃

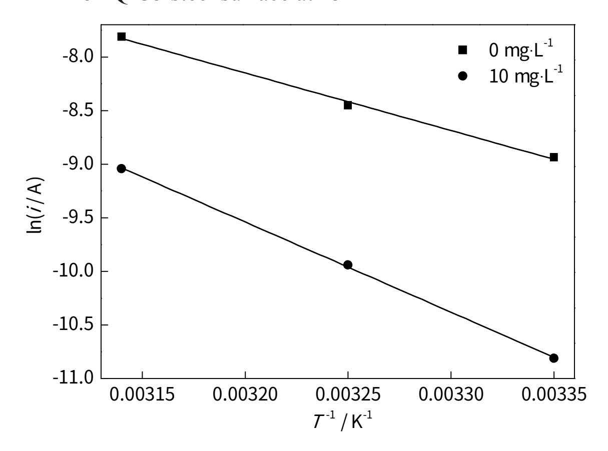


图5 ln$i$~1/T关系的拟合图

Fig.5 Fitting of ln$i$~1/T

根据Arrhenius方程可得：

$$i=A\exp(\frac{-E_a}{RT}) \qquad (6)$$

两边取对数得：

$$\ln i=\frac{-E_a}{RT}+\ln A \qquad (7)$$

式(6)中，i为腐蚀电流，A；A为反应指前因子；E_a为表观活化能，J/mol；T为热力学温度，K；R为摩尔气体常数，J·mol^{-1}·K^{-1}。

通过对ln$i$和1/T进行线性回归，结果见图5，由回归直线的斜率和截距，再计算未添加和添加CDAB浓度为10 mg/L时Q235钢的溶解反应表观活化能分别为44.28和69.65 kJ/mol。随缓蚀剂CDAB的添加，腐蚀反应的表观活化能增大，这可能是由于CDAB分子的吸附增大了腐蚀反应的能垒，导致活化能增大，降低了Q235钢表面腐蚀反应的速率，起到了较好的缓蚀效果。

4 结论

(1) CDAB在0.5 mol/L H_2SO_4中对Q235钢的腐

蚀反应具有明显的抑制作用，缓蚀率随缓蚀剂浓度的增大而增大，当缓蚀剂浓度达10 mg/L时，缓蚀率可达85%左右，采用静态失重法、动电位极化曲线法和电化学阻抗法所得结果一致。

(2) CDAB缓蚀剂能同时抑制Q235钢表面的阴、阳极反应，腐蚀电位正移，是一种以阳极过程控制更为明显的混合型缓蚀剂，其在Q235钢表面的吸附遵循Kastening-Holleck吸附等温模型，是一种物理吸附与化学吸附共同作用的混合型自发吸附。CDAB的添加增大了腐蚀反应的能垒，活化能增大，降低了钢表面腐蚀反应的速率。

参考文献

[1] 张天胜. 缓蚀剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002

[2] 许斌, 刘瑛, 伊晓爽等. 盐酸介质中异烟醛缩氨基硫脲对Q235钢缓蚀性能的研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(4): 303

[3] 邓书端, 李向红, 付惠. 溴化十六烷基吡啶在HCl中对冷轧钢的缓蚀作用 [J]. 云南化工, 2010, 37(2): 7

[4] 闫莹, 李伟华, 邢少华等. 新型杂环化合物在1 mol·L^{-1} HCl中对Q235钢的缓蚀性能研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 12(6): 416

[5] 宋伟伟, 张静, 杜敏. 新型不对称双季铵盐缓蚀剂在HCl中对Q235钢的缓蚀行为 [J]. 化学学报, 2011, 69(16): 1853

[6] 张太亮, 曹舒然, 戴姗姗等. 1-十四烷基-4-羟甲基-1,2,3-三唑盐酸缓蚀剂的性能及机理研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(4): 331

[7] Khaled K F. The Inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1M HCl solutions [J]. Electrochem. Acta, 2003, 48(17): 2496

[8] Bastidas J M, Pinilla P, Polo J L, et al. Adsorption of Benzotriazole on copper electrode surfaces in citric acid media [J]. Corrosion, 2002, 58(11): 925

[9] Noor E A. Potential of aqueous extract of hibiscus sabdariffa leaves for inhibiting the corrosion of aluminum in alkaline solutions [J]. J. Appl. Electrochem., 2009, 39(9): 1470

[10] 王献群, 刘瑞泉, 朱丽琴等. 碱性介质中BIT, BIOHT和BIMMT对铜的缓蚀性能和吸附行为 [J]. 物理化学学报, 2007, 23(1): 24

